

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-82466

(P2000-82466A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テコード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	
51/00		51/00	A
53/00		53/00	A
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-83532

(22) 出願日 平成11年3月26日 (1999.3.26)

(31) 優先権主張番号 特願平10-187334

(32) 優先日 平成10年7月2日 (1998.7.2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(72) 発明者 山崎 信幸

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化

学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 根岸 克幸

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化

学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 佐藤 祐一

神奈川県横浜市中区弥生町5丁目48番地2

ライオンズマンション阪東橋駅前903号

(74) 代理人 100057874

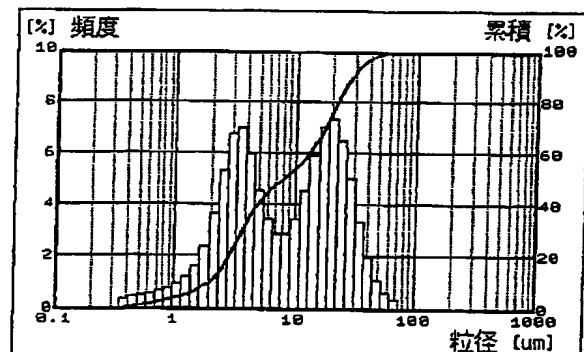
弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 正極活物質及び非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、優れた初期容量並びに容量保持率を有する非水電解質二次電池を提供可能な正極活物質と該正極活物質を用いて作製された正極板を備える非水電解質二次電池を提供することにある。

【解決手段】 本発明の正極活物質は、特定のリチウム複合酸化物粒子から構成され、該リチウム複合酸化物粒子の平均粒子径が0.1~50 μ mの範囲内にあり、且つ該リチウム複合酸化物粒子の粒度分布にピークが2個以上存在することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

【化1】 $Li_xM_{1-x}N_yO_{2-z}$

(式中、Mは、Co、NiまたはMnを表し、Nは、Mと異なる遷移金属元素または原子番号11以上の元素からなる群から選択される1種以上の元素を表し、xは、 $0.2 \leq x \leq 1.2$ の範囲内の数を表し、yは、 $0 \leq y \leq 0.5$ の範囲内の数を表し、zは、 $0 \leq z \leq 1.0$ の範囲内の数を表す)、または一般式

【化2】 $Li_aMn_{2-b}N_cO_{4-c}$

(式中、Nは、前述と同意義であり、aは、 $0 < a < 2.0$ の範囲内の数を表し、bは、 $0 \leq b \leq 0.6$ の範囲内の数を表し、cは、 $0 \leq c \leq 2.0$ の範囲内の数を表す)で示されるリチウム複合酸化物粒子から構成され、該リチウム複合酸化物粒子の平均粒子径が $0.1 \sim 50 \mu m$ の範囲内にあり、且つ該リチウム複合酸化物粒子の粒度分布にピークが2個以上存在することを特徴とする正極活物質。

【請求項2】 リチウム複合酸化物粒子の粒度分布のピークのうち1個以上は、粒度分布の接線の傾き($\tan \theta$)が 0 ± 0.1 である、請求項1記載の正極活物質。

【請求項3】 粒度分布のピークが2個存在し、粒径の大きい方のピークと、粒径の小さい方のピークの粒径比が1.4以上である、請求項1または2記載の正極活物質。

【請求項4】 リチウム複合酸化物粒子が、平均粒子径 $0.1 \sim 50 \mu m$ の範囲内の異なる2種類の平均粒子径を有するものからなり、且つ平均粒子径の大きい方のリチウム複合酸化物粒子の配合割合が60～80重量%であり、平均粒子径の小さい方のリチウム複合酸化物粒子の配合割合が20～40重量%である、請求項1ないし3のいずれか1項記載の正極活物質。

【請求項5】 平均粒子径の大きいリチウム複合酸化物粒子と、平均粒子径の小さいリチウム複合酸化物粒子の平均粒子径の比が1.4以上である、請求項4記載の正極活物質。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれか1項記載の正極活物質を用いて構成された正極板を備えてなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極活物質及びそれを用いて作製された正極板を備えてなる非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、家庭用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進むのに従い、ラップトップ型パソコン、携帯電話、ビデオカメラ等の小型電子機器の電源としてリチウムイオン二次電池のような非水電解質二次電池が実用されはじめています。

【0003】このリチウムイオン二次電池については、1980年に水島等によりコバルト酸リチウムがリチウムイオン二次電池の正極活物質として有用であるとの報告[マテリアル・リサーチブレティン、115巻、783～789頁(1980年)]がなされて以来、リチウム系複合酸化物に関する研究が活発に進められており、これまでにコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等の化合物について、多くの提案がなされている。

10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、容量、サイクル特性など未だに十分満足されておらず、各種の試みがなされている。例えば、粒子形状やX線回折による強度比等の物理的な特性変化、不純物含有量の調整、リチウム複合酸化物に異種の金属、半金属元素を固溶化して結晶構造を安定化させることなどが提案されているが、未だに十分な結果が得られていない。

20 【0005】また、正極活物質として使用可能なリチウム複合酸化物粒子の平均粒子径や粒度分布と、それを用いて作製された正極板を組み込んだ非水電解質二次電池の特性の関係等はこれまで考慮されていない。

【0006】従って、本発明の目的は、優れた初期容量並びに容量保持率を有する非水電解質二次電池を提供可能な正極活物質と該正極活物質を用いて作製された正極板を備えてなる非水電解質二次電池を提供することにある。

【0007】

30 【課題を解決するための手段】本発明者らは、リチウム複合酸化物粒子を正極活物質として使用する場合、リチウム複合酸化物の粒子特性ばかりでなく、異なる粒径を有するリチウム複合酸化物粒子を配合することにより該粒子のもつ特性を最大限に発揮できることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】即ち、本発明は、一般式

【化3】 $Li_xM_{1-x}N_yO_{2-z}$

(式中、Mは、Co、NiまたはMnを表し、Nは、Mと異なる遷移金属元素または原子番号11以上の元素からなる群から選択される1種以上の元素を表し、xは、 $0.2 \leq x \leq 1.2$ の範囲内の数を表し、yは、 $0 \leq y \leq 0.5$ の範囲内の数を表し、zは、 $0 \leq z \leq 1.0$ の範囲内の数を表す)、または一般式

40 【化4】 $Li_aMn_{2-b}N_cO_{4-c}$

(式中、Nは、前述と同意義であり、aは、 $0 < a < 2.0$ の範囲内の数を表し、bは、 $0 \leq b \leq 0.6$ の範囲内の数を表し、cは、 $0 \leq c \leq 2.0$ の範囲内の数を表す)で示されるリチウム複合酸化物粒子から構成され、該リチウム複合酸化物粒子の平均粒子径が $0.1 \sim 50 \mu m$ の範囲内にあり、且つ該リチウム複合酸化物粒子の粒度分布にピークが2個以上存在することを特徴とする正極活物質に係るものである。

【0009】また、本発明は、リチウム複合酸化物粒子の粒度分布のピークのうち1個以上は、粒度分布の接線の傾き($\tan \theta$)が 0 ± 0.1 である正極活物質に係るものである。

【0010】更に、本発明は、粒度分布のピークが2個存在し、粒径の大きい方のピークと、粒径の小さい方のピークの粒径比が1.4以上である正極活物質に係るものである。

【0011】また、本発明は、リチウム複合酸化物粒子が、平均粒子径 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内の異なる2種類10の平均粒子径を有するものからなり、且つ平均粒子径の大きい方のリチウム複合酸化物粒子の配合割合が60～80重量%であり、平均粒子径の小さい方のリチウム複合酸化物粒子の配合割合が20～40重量%である正極活物質に係るものである。

【0012】更に、本発明は、平均粒子径の大きいリチウム複合酸化物粒子と、平均粒子径の小さいリチウム複合酸化物粒子の平均粒子径の比が1.4以上である正極活物質に係るものである。

【0013】また、本発明は、上記正極活物質を用いて20構成された正極板を備えてなることを特徴とする非水電解質二次電池に係るものである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の正極活物質に用いられる正極活物質は、一般式

【化5】 $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{N}_z\text{O}_{2-x}$

(式中、Mは、Co、NiまたはMnを表し、Nは、Mと異なる遷移金属元素または原子番号11以上の元素からなる群から選択される1種以上の元素を表し、xは、 $0.2 \leq x \leq 1.2$ の範囲内の数を表し、yは、 $0 \leq y \leq 0.5$ の範囲内の数を表し、zは、 $0 \leq z \leq 1.0$ の範囲内の数を表す)、または一般式

【化6】 $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{N}_c\text{O}_{2-a}$

(式中、Nは、前述と同意義であり、aは、 $0 < a < 2.0$ の範囲内の数を表し、bは、 $0 \leq b \leq 0.6$ の範囲内の数を表し、cは、 $0 \leq c \leq 2.0$ の範囲内の数を表す)で示されるリチウム複合酸化物である。これは Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 LiMnO_2 若しくはCo、NiまたはMnの一部を他の金属元素で置換したものである。

【0015】Nは、具体的には、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Zr、Nb、W、Moから選ばれる1種以上の元素が好ましい。ただし、MとNが同一元素であることはない。

【0016】本発明の正極活物質を構成するリチウム複合酸化物としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ などを具体的に例示することができる。

【0017】本発明の正極活物質の特徴の1つは、正極

活物質を構成する上述のようなリチウム複合酸化物の平均粒子径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲内にあることにある。ここで、本明細書に記載する「平均粒子径」はレーザー散乱粒度分布測定装置により得られた粒度分布の累積50%(D_{50})値を示すものとする。

【0018】また、本発明の正極活物質の2つ目の特徴は、正極活物質を構成する上述のようなリチウム複合酸化物粒子がその粒度分布に2個以上のピークを有することにある。ここで、リチウム複合酸化物粒子の粒度分布に2個以上のピークを有するということは、例えばレーザー散乱粒度分布測定装置で確認することができる。なお、本明細書に記載の「粒度分布」は、レーザー散乱粒度分布測定装置で測定した頻度分布のことを言うものとする。また、本明細書に記載の「ピーク」には、粒度分布の接線の傾き($\tan \theta$)が 0 ± 0.1 であるもの、即ち、1個の明確なピークの肩の部分に、ほぼ同程度の数値の粒度分布が続くような場合、この部分をも1個のピークとして数えるものとする。

【0019】正極活物質を構成するリチウム複合酸化物の粒度分布にピークが2個以上あることにより、粒度特性として最適な充填密度を達成できることを意味するものである。これは、使用する正極活物質やその粒径によっても変わるものであり、特に限定されるものではないが、基本的には、粗粒子(平均粒子径の大きい粒子)と微粒子(平均粒子径の小さい粒子)とを組み合わせることにより得られる。なお、粒度分布のピークは、好ましくは2個存在することが好ましい。

【0020】更に、ピークが2個存在する場合、粒度分布における粒径の大きい方と、粒径の小さい方のピーク粒径比が1.4以上であることにより最密充填が可能となる。

【0021】かかる最密充填可能な粒度分布を有するリチウム複合酸化物粒子を正極活物質として使用して正極板に塗布した場合、その正極板上に最密充填した状態で塗布することができ、リチウム二次電池のような非水電解質二次電池の性能を単一粒径のリチウム複合酸化物粒子を使用する場合よりも向上することができる。

【0022】なお、本発明の正極活物質は、予め2種類40以上の異なる平均粒子径を有するリチウム複合酸化物粒子を均一に混合することにより得ることができる。

【0023】均一に混合する方法は、工業的に実施されている方法であれば、特に限定されるものではないが、水平円筒形、V形、二重円錐形などの容器回転形混合機、リボン形、水平スクレーパー形、パドル形、整形リボン形、マラー形、遊星運動形、スタティックミキサー、単軸ロータ形、ヘンシェルミキサー、フロージェットミキサーなどの容器固定形混合機などを使用する方法が挙げられる。

【0024】本発明の正極活物質を作製する場合、平均

粒子径が0.1～50 μm の範囲内にある2種類の平均粒子径を有するリチウム複合酸化物粒子を使用し、平均粒子径の大きい方のリチウム複合酸化物粒子を60～80重量%、平均粒子径の小さい方のリチウム複合酸化物粒子を20～40重量%の割合で均一に混合することが好ましい。なお、平均粒子径の大きいリチウム複合酸化物粒子と、平均粒子径の小さいリチウム複合酸化物粒子の平均粒子径の比（以下、単に「粒径比」という）が1.4以上であることが更に好ましい。

【0025】リチウム複合酸化物の平均粒子径が上記範囲内にあり、且つ上記粒径比が大きい程、好ましい最適な充填密度を得ることができる。具体的な粒径比は、例えば平均粒子径の大きいリチウム複合酸化物粒子の平均粒子径＝20 μm ／平均粒子径の小さいリチウム複合酸化物粒子の平均粒子径＝5 μm （粒径比＝4）、20 μm ／10 μm （粒径比＝2）、10 μm ／5 μm （粒径比＝2）、8 μm ／5 μm （粒径比＝1.5）、30 μm ／0.5 μm （粒径比＝60）などである。

【0026】本発明の非水電解質二次電池は、正極、負極、セパレータ、非水電解質（例えばリチウム塩含有電解質）等から構成され、正極は、正極板（正極集電体：例えばアルミニウム板）上に正極活物質、導電剤及び結着剤を含有してなる正極合剤を塗布してなるものである。本発明の非水電解質二次電池は、正極板を構成する正極活物質として上記正極活物質を使用するものである。なお、正極活物質を予め製造するのではなく、正極合剤を調製する際に、上記本発明の正極活物質の条件を満足する構成のリチウム複合酸化物粒子を配合して均一に混合しても良い。

【0027】本発明の非水電解質二次電池の負極に用いられる負極材料としては、特に制限されるものではないが、例えば炭素質材料、金属複合酸化物、リチウム金属またはリチウム合金などが挙げられる。炭素質材料としては、難黒鉛化炭素質材料、黒鉛系炭素質材料などが挙げられ、金属複合酸化物としては、 $\text{SnM}^1_{1-x}\text{M}^2_x\text{O}_z$ （式中、 M^1 は、Mn、Fe、PbまたはGeから選ばれる1種以上を表し、 M^2 は、Al、B、P、Si、周期律表第1族、第2族、第3族またはハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、 x は、 $0 < x \leq 1$ の範囲内の数を表し、 y は、 $1 \leq y \leq 3$ の範囲内の数を表し、 z は、 $1 \leq z \leq 8$ の範囲内の数を表す）などの化合物が挙げられる。

【0028】正極合剤は、正極活物質に加えて導電剤、結着剤及びフィラーなどを添加することができる。導電剤としては、例えば天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維、ニッケル粉のような金属粉等からなる群から選択された導電性材料の1種または2種以上を使用することができる。上述のなかで、黒鉛とアセチレンブラックを導電剤として併用することが好まし

い。なお、正極合剤への導電剤の配合量は、1～50重量%、好ましくは2～30重量%の範囲内である。

【0029】また、結着剤としては、例えばポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルピロリドン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどの1種または2種以上を使用することができる。なお、正極合剤への結着剤の配合量は、2～30重量%の範囲内が好ましい。

【0030】更に、フィラーは、非水電解質二次電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であればいずれのものも使用可能であるが、通常ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス繊維、炭素繊維のような繊維が用いられる。正極合剤へのフィラー配合量は、特に限定されるものではないが、0～30重量%の範囲内が好ましい。

【0031】なお、本発明の正極活物質の正極合剤への配合量は、特に限定されるものではないが、好ましくは60～95重量%、特に好ましくは70～94重量%の範囲内である。

【0032】次に、非水電解質二次電池に用いられる非水電解液は、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキサソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、硫酸メチル、酢酸メチル、磷酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-ブromanサルタンなどの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、クロロボランリチウム、低級脂肪酸カルボン酸リチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどの1種以上のリチウム塩から構成される。

【0033】また、非水電解液の他に、有機固体電解質を用いることもできる。例えばポリエチレン誘導体またはこれを含むポリマー、ポリプロピレンオキサライド誘導体またはこれを含むポリマー、磷酸エステルポリマーなどが挙げられる。

【0034】上記化合物を所望の量混合して非水電解質二次電池を構成させることができる。電極の集電体は、

10

20

30

40

50

構成された非水電解質二次電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものではないが、例えばステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、アルミニウムやステンレス鋼の表面をカーボン、ニッケル、銅、チタンまたは銀で表面処理したもの、負極にはステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面をカーボン、ニッケル、チタンまたは銀などで処理したもの、Al-Cd合金などが用いられる。

【0035】非水電解質二次電池の形状は、コイン、ボタン、シート、シリンダー、角などのいずれにも適用できる。

【0036】本発明の非水電解質二次電池の用途は、特に制限されないが、例えばノートパソコン、ラップトップパソコン、ポケットワープロ、携帯電話、コードレス電話機、ポータブルCD、ラジオなどの電子機器、自動車、電動車両、ゲーム機器などの民生用電子機器などが挙げられる。

【0037】

【実施例】以下、本発明の正極活物質及び非水電解質二次電池を更に説明する。

実施例1

炭酸リチウムと酸化コバルトをLi/Co原子比が1.00~1.20となるように秤量し、乳鉢で十分混合して均一な混合物を調製した。次いで、該混合物をアルミナ坩堝に充填し、電気加熱炉に入れて大気雰囲気下で昇温し、700℃~1000℃の温度で10時間保持して焼成処理し、得られた焼成物を大気中で冷却した後、粉碎、分級することによって平均粒子径36μm、18μm、12μm、6μm、3μm及び0.6μmのコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を得た。次に、平均粒子径18μmのコバルト酸リチウム(LiCoO₂)70重量部と、平均粒子径3μmのコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を均一に混合し、粒度分布にピークが2個存在するコバルト酸リチウムよりなる正極活物質を製造した。得られた正極活物質のレーザー散乱粒度分布測定装置により測定した粒度分布を図1に示す。なお、ピーク値は3.9μmと22.0μmに存在した。従って、ピーク粒径比は5.6であった。また、配合後の平均粒子径(D₅₀)は8.0μmであった。

【0038】実施例2

実施例1で得られた平均粒子径18μmのコバルト酸リチウム(LiCoO₂)70重量部と、平均粒子径6μmのコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を均一に混合し、粒度分布にピークが2個存在するコバルト酸リチウムよりなる正極活物質を製造した。得られた正極活物質のレーザー散乱粒度分布測定装置により測定した粒度分布を図2に示す。なお、ピーク値は6.5μmと22.0μmに存在した。従って、ピーク粒径比は3.4であった。また、配合後の平均粒子径(D₅₀)は13.0μ

mであった。

【0039】実施例3

実施例1で得られた平均粒子径12μmのコバルト酸リチウム(LiCoO₂)70重量部と、平均粒子径3μmのコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を均一に混合し、粒度分布にピークが2個存在するコバルト酸リチウムよりなる正極活物質を製造した。得られた正極活物質のレーザー散乱粒度分布測定装置により測定した粒度分布を図3に示す。なお、ピーク値は3.9μmと13.1μmに存在した。従って、ピーク粒径比は3.4であった。また、配合後の平均粒子径(D₅₀)は7.6μmであった。

【0040】実施例4

NiとCoの原子比Ni:Co=8:2の固溶及び/または共沈で得られたNi-Co水酸化物と水酸化リチウムを遷移金属(NiとCoの合計量)とリチウムの原子比が1となるように秤量して均一に混合した。次いで、該混合物をアルミナ坩堝に充填し、電気加熱炉に入れて大気雰囲気下で昇温し、800℃で10時間保持して焼成処理し得られた焼成物を大気中で冷却した後、粉碎、分級して平均粒子径17μmと平均粒子径7μmのリチウムコバルトニッケル複合酸化物(LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂)を得た。得られた平均粒子径17μmのリチウムコバルトニッケル複合酸化物(LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂)70重量部と平均粒子径7μmのリチウムコバルトニッケル複合酸化物(LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂)30重量部を均一に混合し、粒度分布にピークが2個存在するリチウムコバルトニッケル複合酸化物よりなる正極活物質を製造した。得られた正極活物質のレーザー散乱粒度分布測定装置により測定した粒度分布を図4に示す。なお、ピーク値は7.8μmと15.6μmに存在した。従って、ピーク粒径比は2.0であった。また、配合後の平均粒子径(D₅₀)は11.7μmであった。

【0041】実施例5

電解合成二酸化マンガンを炭酸リチウムをLi/Mnの原子比が0.5になるように秤量し、乳鉢で十分混合して均一な混合物を調製した。次いで、該混合物をアルミナ坩堝に充填し、電気加熱炉に入れて大気雰囲気下で昇温し、400℃~800℃の温度で10時間保持して焼成処理し得られた焼成物を大気中で冷却した後、粉碎、分級して平均粒子径28μmと平均粒子径4μmのリチウムマンガン複合酸化物(LiMn₂O₄)を得た。次に、平均粒子径28μmのリチウムマンガン複合酸化物(LiMn₂O₄)70重量部と、平均粒子径4μmのリチウムマンガン複合酸化物(LiMn₂O₄)30重量部を均一に混合し、粒度分布にピークが3個存在するリチウムコバルトニッケル複合酸化物よりなる正極活物質を製造した。得られた正極活物質のレーザー散乱粒度分布測定装置により測定した粒度分布を図5を、また、粒径と頻度の関係を以下の表1にそれぞれ示す。なお、ピー

ク値は0.7 μm 、16.0~19.0 μm 、52.0 μm に存在した。従って、ピーク粒径比は74.2、2.7~3.25であった。また、配合後の平均粒子径(D_{50})は12.4 μm であった。

【0042】

【表1】

表1

粒径	累積	頻度	粒径	累積	頻度
704.0	100.00	0.00	7.778	41.05	3.27
692.0	100.00	0.00	6.541	37.78	3.17
497.8	100.00	0.00	5.500	34.61	2.87
418.6	100.00	0.00	4.625	31.74	2.38
352.0	100.00	0.32	3.889	29.36	1.85
296.0	99.68	0.00	3.270	27.51	1.44
248.9	99.68	0.00	2.750	26.07	1.16
209.3	99.68	0.00	2.312	24.91	1.05
176.0	99.68	0.41	1.945	23.86	1.08
148.0	99.27	0.65	1.635	22.78	1.29
124.5	98.62	1.07	1.375	21.49	1.64
104.7	97.55	1.80	1.156	19.85	2.11
88.00	95.75	2.83	0.972	17.74	2.59
74.00	92.92	4.00	0.818	15.15	2.99
62.23	88.92	4.91	0.688	12.16	3.18
62.33	84.01	5.25	0.578	8.98	3.08
44.00	78.76	5.18	0.486	5.90	2.65
37.00	73.63	4.63	0.408	3.25	1.97
31.11	69.00	4.08	0.344	1.28	0.86
26.16	64.92	3.66	0.289	0.43	0.43
22.00	61.26	3.45	0.243	0.00	0.00
18.50	57.81	3.40	0.204	0.00	0.00
15.56	54.41	3.40	0.172	0.00	0.00
13.08	51.01	3.37	0.145	0.00	0.00
11.00	47.64	3.31			
9.250	44.33	3.28			

【0043】実施例6

実施例1で得られた平均粒子径36 μm のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)70部と、平均粒子径0.6 μm のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)30部を均一に混合し、粒度分布にピークが2個存在するコバルト酸リチウムよりなる正極活物質を製造した。得られた正極活物質のレーザー散乱粒度分布装置により測定した粒度分布を図6に示す。なお、ピーク値は0.49 μm と44.0 μm とに存在した。従って、ピーク比は89.8であった。また、配合後の平均粒子径(D_{50})は0.69 μm であった。

【0044】実施例7

実施例1で得られた平均粒子径36 μm のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)60部と、平均粒子径0.6 μm のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)40部を均一に混合し、粒度分布にピークが2個存在するコバルト酸リチウムよりなる正極活物質を製造した。得られた正極活物質のレーザー散乱粒度分布装置により測定した粒度分布を図7に示す。なお、ピーク値は0.49 μm と4

4.0 μm とに存在した。従って、ピーク比は89.8であった。また、配合後の平均粒子径(D_{50})は0.64 μm であった。

【0045】実施例8

実施例1で得られた平均粒子径36 μm のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)50部と、平均粒子径0.6 μm のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)50部を均一に混合し、粒度分布にピークが2個存在するコバルト酸リチウムよりなる正極活物質を製造した。得られた正極活物質のレーザー散乱粒度分布装置により測定した粒度分布を図8に示す。なお、ピーク値は0.49 μm と44.0 μm とに存在した。従って、ピーク比は89.8であった。また、配合後の平均粒子径(D_{50})は0.67 μm であった。

【0046】実施例9

実施例1で得られた平均粒子径36 μm のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)70部と、平均粒子径3 μm のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)30部を均一に混合し、粒度分布にピークが2個存在するコバルト酸リチウムよりなる正極活物質を製造した。得られた正極活物質のレーザー散乱粒度分布装置により測定した粒度分布を図9に示す。なお、ピーク値は3.9 μm と37.0 μm とに存在した。従って、ピーク比は9.5であった。また、配合後の平均粒子径(D_{50})は28.9 μm であった。

【0047】比較例1

実施例1で得られた平均粒子径18 μm のコバルト酸リチウム。このコバルト酸リチウムのレーザー散乱粒度分布測定装置により測定した粒度分布を図10に示す。なお、ピーク値は18.5 μm に存在した。また、粒径分布測定による平均粒子径(D_{50})は17.8 μm であった。

【0048】比較例2

実施例1で得られた平均粒子径12 μm のコバルト酸リチウム。このコバルト酸リチウムのレーザー散乱粒度分布測定装置により測定した粒度分布を図11に示す。なお、ピーク値は13.1 μm に存在した。また、粒径分布測定による平均粒子径(D_{50})は11.5 μm であった。

【0049】比較例3

実施例1で得られた平均粒子径6 μm のコバルト酸リチウムよりなる正極活物質。このコバルト酸リチウムのレーザー散乱粒度分布測定装置により測定した粒度分布を図12に示す。なお、ピーク値は6.5 μm に存在した。また、粒径分布測定による平均粒子径(D_{50})は5.6 μm であった。

【0050】比較例4

実施例1で得られた平均粒子径3 μm のコバルト酸リチウム。このコバルト酸リチウムのレーザー散乱粒度分布測定装置により測定した粒度分布を図13に示す。な

お、ピーク値は $3.3\mu\text{m}$ に存在した。また、粒径分布測定による平均粒子径(D_{50})は $2.7\mu\text{m}$ であった。

【0051】比較例5

実施例4で得られた平均粒子径 $17\mu\text{m}$ のリチウムコバルトニッケル複合酸化物。このリチウムコバルトニッケル複合酸化物のレーザー散乱粒度分布測定装置により測定した粒度分布を図14に示す。なお、ピーク値は $18.5\mu\text{m}$ に存在した。また、粒径分布測定による平均粒子径(D_{50})は $17.0\mu\text{m}$ であった。

【0052】比較例6

実施例4で得られた平均粒子径 $7\mu\text{m}$ のリチウムコバルトニッケル複合酸化物。このリチウムコバルトニッケル複合酸化物のレーザー散乱粒度分布測定装置により測定した粒度分布を図15に示す。なお、ピーク値は $6.5\mu\text{m}$ に存在した。また、粒径分布測定による平均粒子径(D_{50})は $6.8\mu\text{m}$ であった。

【0053】比較例7

実施例5で得られた平均粒子径 $28\mu\text{m}$ のリチウムマンガン複合酸化物。このリチウムマンガン複合酸化物のレーザー散乱粒度分布測定装置により測定した粒度分布を図16に示す。なお、ピーク値は $52.3\mu\text{m}$ に存在した。また、粒径分布測定による平均粒子径(D_{50})は $27.7\mu\text{m}$ であった。

【0054】比較例8

実施例5で得られた平均粒子径 $4\mu\text{m}$ のリチウムマンガン複合酸化物。このリチウムマンガン複合酸化物のレーザー散乱粒度分布測定装置により測定した粒度分布を図17に示す。なお、ピーク値は 5.5 に存在した。また、粒径分布測定による平均粒子径(D_{50})は $4.3\mu\text{m}$ であった。

【0055】比較例9

実施例1で得られた平均粒子径 $36\mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム。このコバルト酸リチウムのレーザー散乱粒度分布測定装置により測定した粒度分布を図18に示す。なお、ピーク値は $44\mu\text{m}$ であった。また、粒径分布測定による平均粒子径(D_{50})は $36.7\mu\text{m}$ であった。

【0056】比較例10

実施例1で得られた平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム。このコバルト酸リチウムのレーザー散乱粒度分布測定装置により測定した粒度分布を図19に示す。なお、ピーク値は $0.49\mu\text{m}$ であった。また、粒径分布測定による平均粒子径(D_{50})は $0.63\mu\text{m}$ であった。

【0057】リチウム二次電池の作製：上記実施例1～9及び比較例1～10のリチウム複合酸化物よりなる正極活物質9重量部、導電材として黒鉛粉末6重量部及び結着材としてポリフッ化ビニリデン3重量部を遊星ボールミルに装入し、次に、2-メチルピロリドン $3\sim 3.5\text{ml}$ 添加して10分間混合することにより混練ペーストを調製した。この混練ペーストを 0.2mm のドクターブレードを用いてアルミ箔に塗布した後、 120°C で1時間以上乾燥した。次いで、ロールプレスによりプレスし、 1cm 角に打ち抜いて正極板を得た。なお、プレスした結果、塗布厚みはおよそ $70\mu\text{m}$ であった。次に、この正極板を 120°C で3日間真空乾燥した。その後、上述のようにして得られた正極板、セパレーター（ポリプロピレン製）、負極（ 1cm 角金属リチウム）の各部材を積層し、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（体積比1：1）の混合溶媒に1モルの過塩素酸リチウムが溶解した電解液を約 1ml 注入し、かしめ機で圧着し直径約 2cm のコイン型リチウム二次電池を作製した。

【0058】電池性能の評価：上述のようにして得られたコイン型リチウム二次電池を作動させ、初期容量及びサイクル特性を測定して電池性能を評価した。結果を以下の表1に示す。なお、サイクル特性は、正極に対して $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で 4.3V まで充電した後、 2.7V まで放電させる充放電を20サイクル繰り返し、下記の式により算出したものである：

【数1】容量保持率(%) = (20サイクル目の放電容量) / (1サイクル目の放電容量) $\times 100$

【0059】

【表2】

表2

	リチウム複合酸化物の種類	粗粒子平均粒子径 (μm)	微粒子平均粒子径 (μm)	粗粒子/微粒子平均粒径比	配合品の平均粒子径 (D50) (μm)	配合後の粒度分布ピーク比 (最大ピーク/最小ピーク)	配合		初期容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
		A	B	A/B	(μm)		粗粒子 (重量%)	微粒子 (重量%)		
実施例	1	18	3	6	8	5.8	70	30	156	92
	2	18	6	3	13	3.4	70	30	152	91
	3	12	3	4	7.6	3.4	70	30	158	93
	4	17	7	2.4	11.7	2.0	70	30	190	92
	5	28	4	7	12.4	74.2, 2.7~3.25	70	30	135	90
	6	36	0.6	60	0.69	89.8	70	30	161	92
	7	36	0.6	60	0.64	89.8	60	40	155	90
	8	36	0.6	60	0.67	89.8	50	50	151	90
	9	36	3.0	10	28.9	36.7	70	30	150	94
	10	0.6	-	-	0.6	-	-	-	144	78
比較例	1	18	-	-	17.8	-	-	-	138	81
	2	12	-	-	11.5	-	-	-	140	85
	3	6	-	-	5.6	-	-	-	140	75
	4	3	-	-	2.7	-	-	-	145	70
	5	17	-	-	17	-	-	-	180	80
	6	7	-	-	6.8	-	-	-	175	75
	7	28	-	-	27.7	-	-	-	120	82
	8	4	-	-	4.3	-	-	-	115	77
	9	36	-	-	36.7	-	-	-	135	80
	10	0.6	-	-	0.6	-	-	-	144	78

【0060】

【発明の効果】本発明によれば、非水電解質二次電池に優れた初期容量並びに容量保持率を付与することができる正極活物質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた本発明品の正極活物質の粒度分布の測定結果を示す。

【図2】実施例2で得られた本発明品の正極活物質の粒度分布の測定結果を示す。

【図3】実施例3で得られた本発明品の正極活物質の粒度分布の測定結果を示す。

【図4】実施例4で得られた本発明品の正極活物質の粒度分布の測定結果を示す。

【図5】実施例5で得られた本発明品の正極活物質の粒度分布の測定結果を示す。

【図6】実施例6で得られた本発明品の正極活物質の粒度分布の測定結果を示す。

【図7】実施例7で得られた本発明品の正極活物質の粒度分布の測定結果を示す。

【図8】実施例8で得られた本発明品の正極活物質の粒度分布の測定結果を示す。

【図9】実施例9で得られた本発明品の正極活物質の粒*

* 度分布の測定結果を示す。

【図10】比較品1の平均粒子径18μmのコバルト酸リチウムの粒度分布の測定結果を示す。

20 【図11】比較品2の平均粒子径12μmのコバルト酸リチウムの粒度分布の測定結果を示す。

【図12】比較品3の平均粒子径6μmのコバルト酸リチウムの粒度分布の測定結果を示す。

【図13】比較品4の平均粒子径3μmのコバルト酸リチウムの粒度分布の測定結果を示す。

【図14】比較品5の平均粒子径17μmのリチウムコバルトニッケル複合酸化物の粒度分布の測定結果を示す。

【図15】比較品6の平均粒子径5μmのリチウムコバルトニッケル複合酸化物の粒度分布の測定結果を示す。

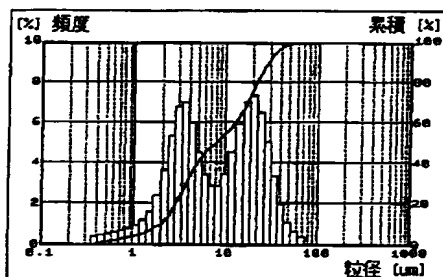
【図16】比較品7の平均粒子径28μmのリチウムマンガン複合酸化物の粒度分布の測定結果を示す。

【図17】比較品8の平均粒子径4μmのリチウムマンガン複合酸化物の粒度分布の測定結果を示す。

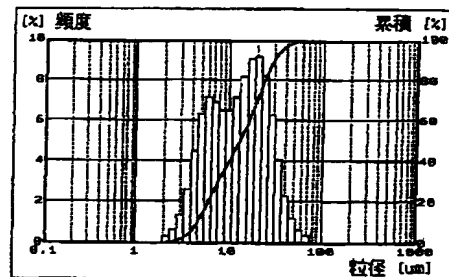
【図18】比較品9の平均粒子径36μmのコバルト酸リチウムの粒度分布の測定結果を示す。

【図19】比較品10の平均粒子径0.6μmのコバルト酸リチウムの粒度分布の測定結果を示す。

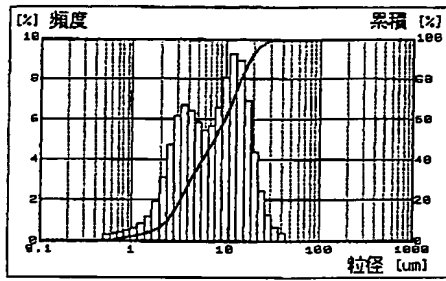
【図1】



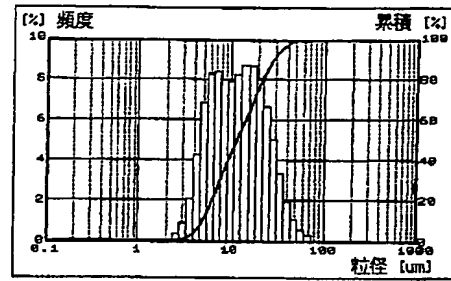
【図2】



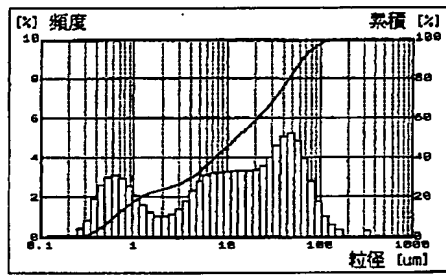
【図3】



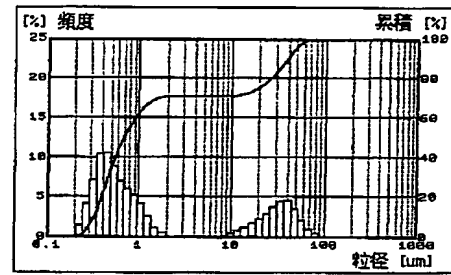
【図4】



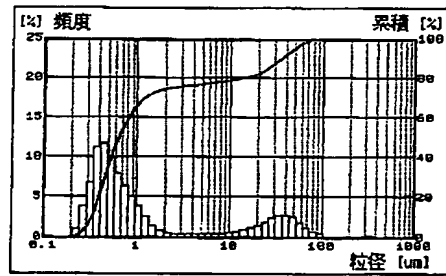
【図5】



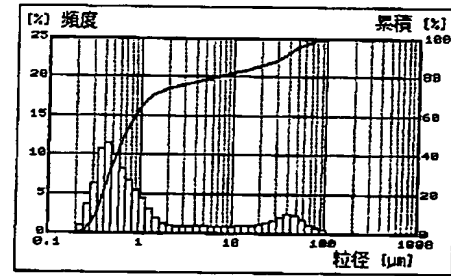
【図6】



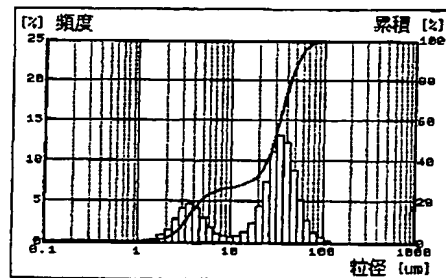
【図7】



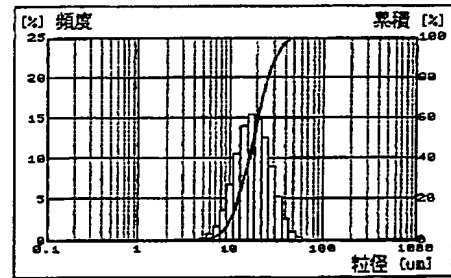
【図8】



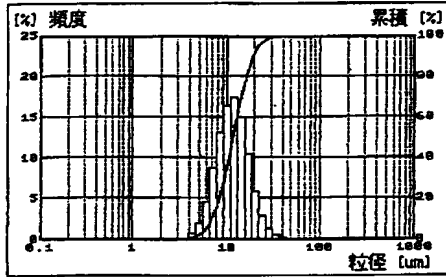
【図9】



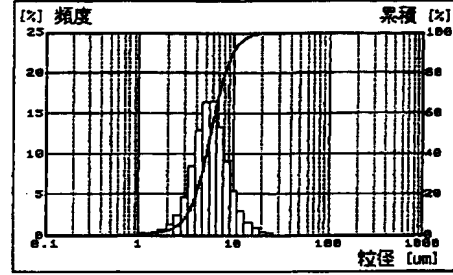
【図10】



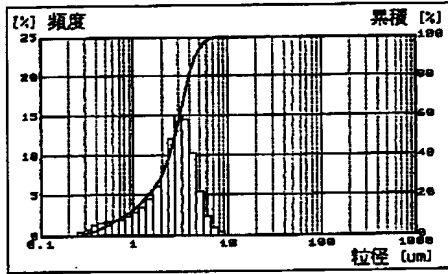
【図11】



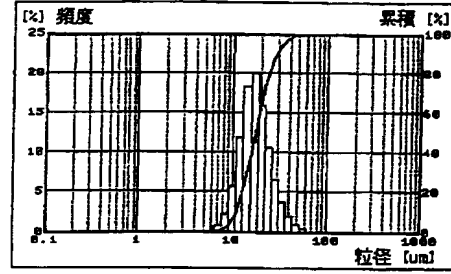
【図12】



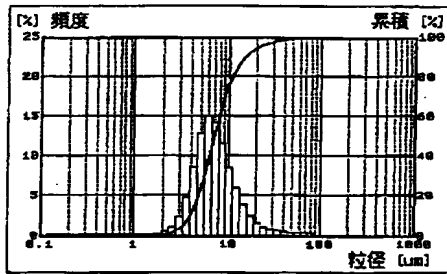
【図13】



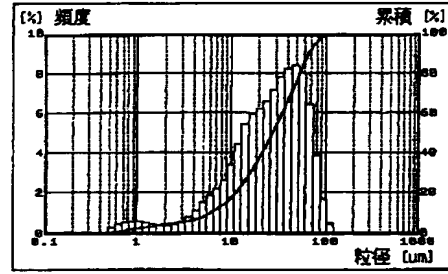
【図14】



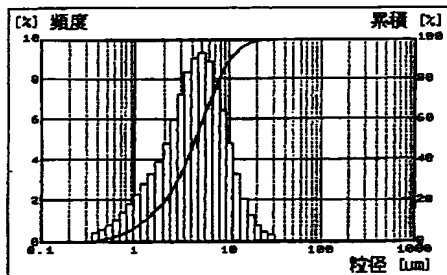
【図15】



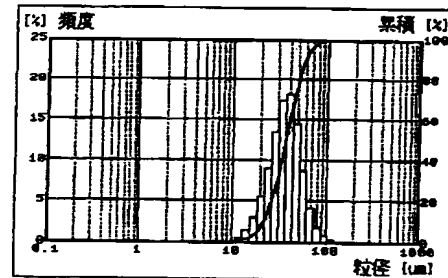
【図16】



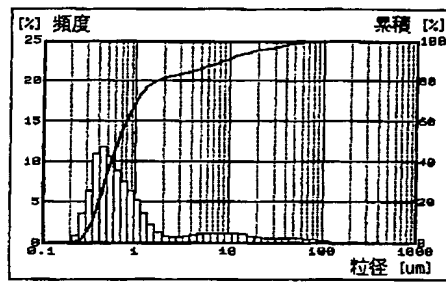
【図17】



【図18】



【図19】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

テーマコード (参考)

Z

This Page Blank (uspl)